

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-348438

(P2002-348438A)

(43)公開日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願2001-154112(P2001-154112)

(22)出願日 平成13年5月23日(2001.5.23)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 水嶋 英典

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 富吉 和俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 配線回路基板の半導体装置において、半導体素子を封止する半導体封止用エポキシ樹脂組成物が、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、

(C)平均粒径が1～15 μ m、最大粒径が32 μ m以下、ロジン・ラムラーのN値が1.0～1.2、及び真円度が0.70以上である無機質充填剤、(D)平均粒径が0.5～32 μ mであるマイクロカプセル触媒を含有してなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【効果】 基板と半導体素子との空隙部に封止樹脂を確実に充填し得て、ボイド等の発生もなく、また半田ボールを破損することなく、しかも短時間で半導体素子全体を封止でき、更に耐湿性、保存性にも優れ、信頼性の高い半導体装置を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配線回路基板の配線電極に半田を介して半導体素子の電極部を当接し、半田を加熱溶融して基板に半導体素子を接合し、次いでこの半導体素子の搭載された基板を金型キャビティー部にセットし、この半導体素子を上記基板と半導体素子との空隙部を含めて封止することにより製造される半導体装置において、上記半導体素子を封止する半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、そのエポキシ樹脂組成物が、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) 平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、最大粒径が $32 \mu\text{m}$ 以下、ロジン・ラムラーの N 値が $1.0 \sim 1.2$ 、及び真円度が 0.70 以上である無機質充填剤：(A)，(B) 成分の合計 100 重量部に対して $100 \sim 1000$ 重量部、(D) 硬化触媒として、平均粒径が $0.5 \sim 32 \mu\text{m}$ であるマイクロカプセル触媒：(A)，(B) 成分の合計 100 重量部に対して $0.5 \sim 15$ 重量部を含有してなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) エポキシ樹脂が、置換又は非置換のトリフェノールアルカン型エポキシ樹脂である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 (D) 硬化触媒が、イミダゾール化合物及び／又は有機リン化合物を(メタ)アクリレート系単量体のポリマー中に封入してなるマイクロカプセル触媒である請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 配線回路基板の配線電極に半田を介して半導体素子の電極部を当接し、半田を加熱溶融して基板に半導体素子を接合し、次いでこの半導体素子の搭載された基板を金型キャビティー部にセットし、この半導体素子を上記基板と半導体素子との空隙部を含めて封止することにより製造される半導体装置において、半導体素子を請求項 1、2 又は 3 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物にて封止してなることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性が良好でかつ潜在性が高いエポキシ樹脂組成物及びその硬化物で封止された半導体装置に関するものである。特に、基板と半導体素子との空隙部への充填性が良好であり、パッケージの反りを大幅に低減できる半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びその硬化物で封止された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近の半導体デバイスは、性能の向上に伴い、I/O ピンが増加している。またパッケージサイズの小型化に伴い、従来の金線を使用して半導体素子からリードフレームに接続する方法は採用されなくなってきており、最近では半田を介して半導体素子を基板に実装するフリップチップ方式と呼ばれる方法が多数用いられるようになってき

た。この種の接続方法においては、素子の信頼性を向上させるため、半導体素子と基板の空隙部に液状のエポキシ樹脂組成物を注入し硬化させた後、エポキシ樹脂組成物で半導体素子を封止している。

【0003】しかしながら、この方法は毛管現象を利用して半導体素子と基板の空隙部に液状のエポキシ樹脂組成物を充填することから、充填に非常に長い時間を要すること、また、上記工程の後、半導体素子全体をエポキシ樹脂組成物で封止するため、工程が複雑となり、生産性が低下してしまうといった問題があった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、基板と半導体素子との空隙部に封止樹脂を確実に充填し得て、ボイド等の発生もなく、また半田ボールを破損することもなく、しかも短時間で半導体素子全体を封止でき、更に耐湿性に優れ、信頼性の高い半導体装置を得ることができる半導体封止用エポキシ樹脂組成物、及びその硬化物で封止された半導体装置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、粒度分布が最適化された無機質充填剤及びマイクロカプセル型硬化触媒を含有したエポキシ樹脂組成物を用いることにより、基板と半導体素子との空隙部に封止樹脂を確実に充填すると同時に半導体素子全体を封止し得、そのパッケージの反りを著しく低減することができることを見出した。

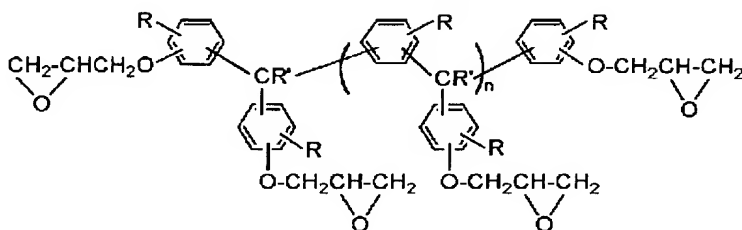
【0006】また、このエポキシ樹脂組成物は、速硬化性、潜在性及び保存性にも優れ、更には硬化物強度にも優れるために、半導体封止用として非常に有効であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】従って、本発明は、配線回路基板の配線電極に半田を介して半導体素子の電極部を当接し、半田を加熱溶融して基板に半導体素子を接合し、次いでこの半導体素子の搭載された基板を金型キャビティー部にセットし、この半導体素子を上記基板と半導体素子との空隙部を含めて封止することにより製造される半導体装置において、上記半導体素子を封止する半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、そのエポキシ樹脂組成物が、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) 平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、最大粒径が $32 \mu\text{m}$ 以下、ロジン・ラムラー (Rosin Rammle) の N 値が $1.0 \sim 1.2$ 、及び真円度が 0.70 以上である無機質充填剤：(A)，(B) 成分の合計 100 重量部に対して $100 \sim 1000$ 重量部、(D) 硬化触媒として、平均粒径が $0.5 \sim 32 \mu\text{m}$ であるマイクロカプセル触媒：(A)，(B) 成分の合計 100 重量部に対して $0.5 \sim 15$ 重量部を含有してなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物、及びこのエポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された上記半導体装置を提供す

る。

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) 上記無機質充填剤、(D) 上記マイクロカプセル触媒を含有するものである。

【0009】本発明で使用するエポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂 (A) としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキ*



(式中、Rは水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基等に代表される炭素数1～6の一価炭化水素基である。R' は水素原子、メチル基又はエチル基であり、好ましくは水素原子である。また、nは0～6の整数である。)

【0011】なお、上記エポキシ樹脂は、液状のものから固形のものまでいずれのものも使用可能であるが、軟化点が50～120℃でエポキシ当量が100～400を有するものが好ましい。軟化点が50℃より低いエポキシ樹脂を用いた場合、硬化物のガラス転移温度が低下するばかりか、成形時にバリやボイドが発生し易くなり、軟化点が120℃より高い場合には、粘度が高くなりすぎて成形できなくなるおそれがある。

【0012】また、上記エポキシ樹脂を半導体封止用に用いる場合、加水分解性塩素が1,000ppm以下、特に500ppm以下、ナトリウム及びカリウムはそれぞれ10ppm以下とすることが好適である。加水分解性塩素が1,000ppmを超えたり、ナトリウム及びカリウムが10ppmを超える樹脂で半導体装置を封止し、長時間高温高湿下に該半導体装置を放置すると、耐湿性が劣化する場合がある。

【0013】次に、エポキシ樹脂の硬化剤であるフェノール樹脂 (B) としては、1分子中にフェノール性水酸基を少なくとも2個、好ましくは3～10個有するものが好ましい。このような硬化剤として具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、パラキシリレン変性ノボラック樹脂、メタキシリレン変性ノボラック樹脂、オル

*シ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を併用することができる。中でも、パッケージの反り対策には多官能型エポキシ樹脂を使用することが好ましい。多官能型エポキシ樹脂としては下記構造のものが例示される。中でも、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールプロパン型エポキシ樹脂等のトリフェノールアルカン型エポキシ樹脂が好ましい。また、これら多官能型エポキシ樹脂と上記に例示されているエポキシ樹脂を併用して使用してもよい。

【0010】

【化1】

ソキシリレン変性ノボラック樹脂、ビスフェノールA型樹脂、ビスフェノールF型樹脂等のビスフェノール型樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、トリフェノールアルカン型樹脂及びその重合体等のフェノール樹脂、ナフタレン環含有フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂などが例示され、いずれのフェノール樹脂も使用可能である。

【0014】これらのフェノール樹脂の中で耐熱性やパッケージの反り、成形性を考慮した場合、フェノールノボラック樹脂、或いはトリフェノールアルカン型樹脂及びその重合体などの使用が好ましい。また、アミン系硬化剤や酸無水物系硬化剤を上記フェノール樹脂と併用して用いてもよい。

【0015】なお、これらの硬化剤は、軟化点が60～150℃、特に70～130℃であるものが好ましい。また、水酸基当量としては90～250のものが好ましい。更に、このようなフェノール樹脂を半導体封止用に用いる場合、ナトリウム、カリウムは10ppm以下とすることが好ましく、10ppmを超えたものを用いて半導体装置を封止し、長時間高温高湿下で半導体装置を放置した場合、耐湿性の劣化が促進される場合がある。

【0016】上記硬化剤の配合量は特に制限されず、エポキシ樹脂の硬化量である。なお、フェノール樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対する硬化剤中のフェノール性水酸基のモル比を0.5～1.5の範囲、特に0.8～1.2の範囲にすることが好適である。

【0017】本発明の無機質充填剤 (C) としては、粒度分布が最適化された無機質充填剤を用いることが必要

であり、本発明においては、平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、最大粒径が $32 \mu\text{m}$ 以下、ロジン・ラムラー (Rosin Rammler) のN値が $1.0 \sim 1.2$ 、及び真円度が 0.70 以上のものを使用する。

【0018】このような無機質充填剤としては、例えば、ボールミルなどで粉碎した熔融シリカや火炎熔融することで得られる球状シリカ、ゾルゲル法などで製造される球状シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ボロンナイトライド、チッ化アルミ、チッ化珪素、マグネシア、マグネシウムシリケートなどが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、球状の無機質充填剤、特に熔融シリカが好ましく、熱伝導性が要求される場合には、アルミナやチッ化アルミ等を用いることが好ましい。また、半導体素子が発熱の大きい素子の場合、熱伝導率ができるだけ大きく、かつ膨張係数の小さなアルミナ、ボロンナイトライド、チッ化アルミ、チッ化珪素などを使用することが望ましい。

【0019】本発明で使用するシリカ等の無機質充填剤は、平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ のものであり、また充填剤の $20 \sim 60$ 重量%が $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径であるものを用いることが好ましい。ここで、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径が 20 重量%未満では、半導体素子と基板間の空隙に対する充填性が悪く、ボイドや半田バンプの破損といった問題を引き起こすおそれがある。また 60 重量%より多いと、微粉が多くなりすぎて樹脂と充填剤表面が十分に濡れないため、逆に組成物の粘度が高くなってしまい、成型時に圧力を上げる必要が生じ、場合によっては半田バンプの破損を招く場合がある。望ましくは、 $5 \mu\text{m}$ 以下*

$$\text{真円度} = 1 / \text{円形度 (周囲長基準)} = \frac{4 \times \pi \times A}{(PM)^2}$$

で示される指数で、真円度の値が 1 に近い程、粒子が真球状に近い形状であることを示すものである。

【0023】上記無機質充填剤の配合量は、(A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分の硬化剤との合計 100 重量部に対して $100 \sim 1,000$ 重量部、好ましくは $250 \sim 1,000$ 重量部、更に好ましくは $350 \sim 900$ 重量部である。

【0024】本発明においては、充填剤の最密充填化、チキン性付与による組成物の低粘度化、及び樹脂組成物の流動性制御のために、上記無機質充填剤以外に平均粒径が $3 \mu\text{m}$ から超微粉シリカ($0.3 \mu\text{m}$ 以下)に至る(c)成分以外の充填剤を配合してもよい。例えば、アエロジルに代表される比表面積が $50 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ (通常、平均粒径が $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度に相当する)の超微粉シリカと平均粒径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度の(c)成分以外の充填剤を適宜混合して用いることがで

*の粒径である充填剤が $30 \sim 50$ 重量%の範囲で含まれることがよい。

【0020】なお、本発明において、平均粒径は、例えばレーザー光回折法などによる粒度分布測定機を用いて、重量平均値(又はメジアン径)等として求めることができる。また、本発明の無機質充填剤は、最大粒径が $32 \mu\text{m}$ 以下、望ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下のものである。一般に無機質充填剤の最大粒径は、基板と半導体素子の距離の $1/5$ 以下、好ましくは $1/10$ 以下に設定すれば、充填性に問題が発生しない。本発明の無機質充填剤の比表面積は、 $3.5 \sim 6.0 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、望ましくは $4.0 \sim 5.0 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0021】ここで、本発明の無機質充填剤は、ロジン・ラムラー (Rosin Rammler) のN値に換算すると $1.0 \sim 1.2$ のものである。ロジン・ラムラーのN値が 1.0 未満では、十分な最密充填ができず、パッケージにボイド等が発生してしまい、一方、 1.2 より多いと粘度が高くなりすぎ、充填性が悪くなり、未充填不良が発生してしまう。

【0022】また、シリカ等の無機質充填剤の真円度は 0.70 以上(即ち、 $0.70 \sim 1.00$)であり、望ましくは 0.75 以上($0.75 \sim 1.00$)が好ましい。無機質充填剤の真円度が 0.70 未満では粘度が高くなりすぎ、充填性が悪くなり、未充填不良が発生してしまう。ここで、真円度とは、粒子の投影面積をA、粒子投影像の周囲長さをPMとしたとき、

【数1】

$$\begin{aligned} \text{真円度} &= 1 / \text{円形度 (周囲長基準)} = \frac{4 \times \pi \times A}{(PM)^2} \\ &= (\text{ワードルの円形度})^2 \end{aligned}$$

きる。これら充填剤の混合量としては、例えば充填剤全量に対して超微粉シリカが $0 \sim 15$ 重量%、好ましくは $0 \sim 5$ 重量%、平均粒径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ のシリカが $0 \sim 20$ 重量%、好ましくは $1 \sim 15$ 重量%程度とすることができる。

【0025】本発明において、無機質充填剤は組成物全体の $50 \sim 90$ 重量%、特に $70 \sim 85$ 重量%含有することが好ましい。 50 重量%より少ないと組成物としての粘度は低くなるものの、膨張係数が大きくなり、パッケージの反りを小さくすることができないと同時に、温度サイクル試験などで封止材が半導体素子表面で剥離するという問題が発生するおそれがあり、また 90 重量%より多いと組成物の粘度が高くなりすぎて、充填性が悪くなり、未充填不良が発生してしまう場合がある。

【0026】また、上記無機質充填剤は、あらかじめシランカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤で表面処理して使用することが好まし

い。

【0027】カップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランのようなエポキシ官能性基含有アルコキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランのようなアミノ官能性基含有アルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランのようなメルカプト官能性基含有アルコキシシランなどのシランカップリング剤を用いることが好ましい。ここで、表面処理に用いるカップリング剤量及び表面処理方法については特に制限されない。

【0028】本発明のエポキシ樹脂組成物には、硬化触媒(D)として、平均粒径が0.5~32 μ mであるマイクロカプセル触媒を配合する。このマイクロカプセル触媒において、マイクロカプセル内の硬化触媒としては、従来から公知のエポキシ樹脂の硬化触媒であればいかなるものでも使用可能であるが、中でもイミダゾール化合物や有機リン化合物が好適に使用される。

【0029】ここで、イミダゾール化合物としては、下記一般式(1)で示されるものを使用することができる。

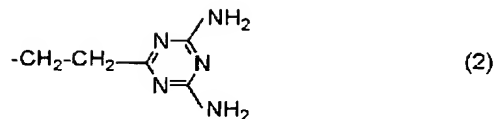
【化2】



【0030】(式中、R¹及びR²は水素原子、又はメチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、フェニル基等のアルキル基、置換アルキル基、アリール基などの炭素数1~12、好ましくは1~6の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、R³はメチル基、エチル基、フェニル基、アリール基等のアルキル基、アルケニル基、アリール基などの炭素数1~12、好ましくは1~6の置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示し、R⁴は水素原子、メチル基、エチル基、シアノエチル基、ベンジル基等のアルキル基、置換アルキル基、アラール基などの炭素数1~12、好ましくは1~6の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、又は下記式(2)で示される基である。なお、置換一価炭化水素基としては、ヒドロキシ置換、シアノ置換などのものを挙げることができる。)

【0031】

【化3】



【0032】具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-アリル-4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-

[2'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-S-トリアジンイソシアヌール酸付加物、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。

【0033】有機リン系化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、ジフェニルトリルホスフィン等のトリオルガノホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン等のトリオルガノホスフィンとトリオルガノボランとの塩、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のテトラオルガノホスホニウムとテトラオルガノボレートとの塩などのオルガノホスフィン類が挙げられる。これらの中で特に下記一般式(3)で示されるものが好ましい。

【0034】

【化4】

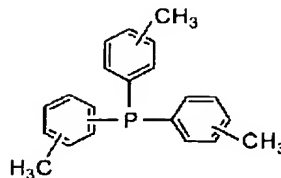
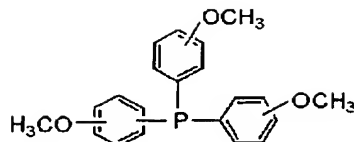


(式中、R⁵は水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基もしくはアルコキシ基である。)

【0035】このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。R⁵としては、好ましくは水素原子又はメチル基である。式(3)の化合物としては、下記のものが挙げられる。

【0036】

【化5】



【0037】これら硬化触媒は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、これらの中でも、成形したパッケージの反りを低く抑えるためにガラス転移温度を175℃以上、特に185℃以上にすることが好適であることから、イミダゾール化合物を用いることがより望ましい。

【0038】本発明で使用するマイクロカプセルは(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸エステル、イタコン酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル等の炭素数1～8のアルキルエステルやこのアルキルエステルのアルキル基がアリル基等の置換基を有するもの、また、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等の単官能性オレフィン系(又はビニル系)単量体及びエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の多官能性オレフィン系(又はビニル系)単量体等のポリマー中にイミダゾール化合物又は有機リン系化合物等の硬化触媒が閉じこめられたものである。なお、上記ポリマーの中では、(メタ)アクリレート系単量体の重合物が好ましい。

【0039】本発明の上記イミダゾール化合物や有機リン化合物等の硬化触媒を含有するマイクロカプセルの製造方法としては、様々な方法が挙げられるが、生産性及び球状度が高いマイクロカプセルを製造するためには、通常、懸濁重合法及び乳化重合法などの従来から公知の方法で製造することができる。

【0040】この場合、一般的に使用されている触媒の分子構造から高濃度マイクロカプセル触媒を得るためには、硬化触媒10重量部に対して使用する上記単量体の総量は20～200重量部程度でよく、望ましくは25～100重量部である。20重量部未満では潜在性を十分に付与することが困難となることがあり、200重量部を超えると、触媒の比率が低くなり、十分な硬化性を得るためには多量に使用しなければならなくなり、経済的に不利となる場合がある。即ち、マイクロカプセル中に含有される硬化触媒の濃度としては、約5～50重量%、好ましくは約9～50重量%、より好ましくは約17～33重量%程度のものを使用することができる。

【0041】このような方法で得られるマイクロカプセルの平均粒径は、0.5～32 μ mであり、望ましくは3～25 μ mである。0.5 μ m未満では粒径が小さすぎて多量にマイクロカプセルを配合すると粘度が高くな

る上、場合によっては潜在性が不十分になる。また、32 μ mを超えると粒径が大きすぎて成形時にゲートづまりなどを引き起こしてしまう。

【0042】また、上記マイクロカプセルとしては、下記性能を有するものを使用することが好ましい。即ち、硬化触媒を含有するマイクロカプセルを1g秤取り、これを α -クレゾール30gに混合した後、30℃で放置し、溶出する触媒をガスクロマトグラフで定量した場合、マイクロカプセルから溶出する触媒が30℃、15分でマイクロカプセル中に含まれる全触媒量の70重量%以上(即ち、70～100重量%)であるものを用いることが好ましい。70重量%未満では、エポキシ樹脂組成物を用い、半導体装置を成形する際、175℃で1分以上の成形時間が必要となり、生産性が低下する場合がある。より望ましくは、溶出量が75重量%以上(即ち、75～100重量%)である。

【0043】エポキシ樹脂組成物への本発明のマイクロカプセル型硬化触媒の配合量としては、(A)、(B)成分の合計100重量部に対して0.5～15重量部であり、好ましくは1～10重量部である。0.5重量部未満では十分な硬化性が得られず、15重量部を超えると硬化性は十分であるが、コストアップとなり不利となってしまう。

【0044】本発明の組成物には、(D)成分のマイクロカプセル型硬化触媒の他に、前記と同様のマイクロカプセル化されていない従来より公知の硬化触媒(硬化促進剤)を併用してもよい。この場合、(マイクロカプセル化されていない硬化触媒/硬化触媒含有マイクロカプセル)の重量比としては、0～0.5、好ましくは0～0.2、より好ましくは0～0.1となる比率で併用するのが望ましい。

【0045】本発明の組成物には、必要に応じて、該組成物の硬化物に可撓性や強靱性を付与させたり、接着性を付与するため、シリコーン変性共重合体や各種有機合成ゴム、スチレン-ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体などの熱可塑性樹脂、シリコーンゲルやシリコーンゴムなどの微粉末を添加することができる。また、二液タイプのシリコーンゴムやシリコーンゲルで無機質充填剤の表面を処理してもよい。なお、上述したシリコーン変性共重合体やスチレン-ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体はエポキシ樹脂の低応力化に効果を発揮する。

【0046】上述した低応力化剤としてのシリコーン変

性共重合体及び／又は熱可塑性樹脂の使用量は、通常エポキシ樹脂組成物全体の0.2～10重量%、特に0.5～5重量%とすることが好ましい。0.2重量%未満の配合量では、十分な耐熱衝撃性を付与することができない場合があり、一方10重量%を超える配合量では、機械的強度が低下する場合がある。

【0047】更に、本発明の組成物には、カーボンブラック等の着色剤、ブロム化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン等の難燃剤、離型剤、カップリング剤などを配合することができる。

【0048】本発明のマイクロカプセル型硬化触媒を含むエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、無機質充填剤、硬化触媒及びその他の添加物を所定の組成比で配合し、これを乾式ミキサー等によって十分に混合した後、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等による熔融混練を行い、次いで冷却固化させ、適当な大きさに粉碎して成形材料とすることができる。

【0049】このようにして得られる本発明のマイクロカプセル型硬化触媒を含むエポキシ樹脂組成物は、各種の半導体装置の封止材として有効に利用でき、特に本発明の組成物は充填性に優れるため、配線回路基板の配線電極に半田を介して半導体素子の電極部を当接し、半田を加熱熔融して基板に半導体素子を接合し、次いでこの半導体素子の搭載された基板を金型キャビティー部にセットし、半導体素子を封止（上記基板と半導体素子との空隙部を含む）する製造方法による半導体装置の封止材として有効に利用できる。この場合、封止の最も一般的な方法としては、低圧トランスファー成形法が挙げられる。なお、成形温度は、通常160～190℃である。*

*【0050】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0051】[実施例1～3、比較例1～5]表1及び表2に示す成分を用い、常法に従ってエポキシ樹脂組成物を調製し、下記方法によりその性能を評価した。結果を表3に示す。

《スパイラルフロー》175℃、70kgf/cm²の成形圧力で成形し、測定した。

《ゲル化時間》175℃で測定した。

《溶融粘度》ノズル径1mmのダイスを装着した高化式フローテスターを用い、175℃でそれぞれのエポキシ樹脂組成物の溶融粘度を測定した。

《30μmギャップ侵入性》高さ30μm×幅4mmのギャップにそれぞれのエポキシ樹脂組成物をトランスファー成形した場合の侵入性を測定した。

《パッケージの反り》35mm×35mm×0.6mmのBT基板に7mm×7mmのチップを搭載し、それぞれのエポキシ樹脂組成物で封止して、そのパッケージの反りを測定した。また、これらをポストキュア（180℃、5時間）した後のパッケージの反りを測定した。

《保存性》各エポキシ樹脂組成物を密閉容器に入れて30℃で96時間放置した。その後、前記と同様にスパイラルフローを測定して、初期の値から低下率を算出し、保存性データとした。

【0052】

【表1】

成分(重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
EPPN501	56.8	56.8	56.8	56.8	56.8	56.8	56.8	56.8
TD2093	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2
BREN-S	6	6	6	6	6	6	6	6
シリカ	650	650	650	650	650	650	650	650
KBM408	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
カーボンブラック	3	3	3	3	3	3	3	3
Sb ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	10	10
2-エチル-4-メチルイミダゾール (2E4MZ)						0.8	0.8	
2E4MZ のマイクロカプセル触媒	5.0	5.0		5.0	5.0			
トリフェニル-フタスフィン(TPP)								0.8
TPP のマイクロカプセル触媒			5.0					

【0053】EPPN501：トリフェノールアルカン 50 型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製

TD2093:フェノールノボラック樹脂、大日本インキ(株)製

BREN-S:臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製 Sb₂O₃:三酸化アンチモン、住友金属鉱山製

KBM403:γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業(株)製

2E4MZ:2-メチル-4-エチルイミダゾール、四国化成(株)製

2E4MZのマイクロカプセル:2E4MZを25%含*10 【表2】

シリカ粒度分布	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
平均粒径(μm)	4	8	4	8	20	4	20	4
最大粒径(μm)	20	32	20	32	75	20	75	20
Resin Rammler N 値	1.1	1.1	1.1	1.4	1.1	1.1	1.1	1.1
真円度	0.80	0.80	0.80	0.65	0.80	0.80	0.80	0.80

【0055】

※ ※【表3】

評価結果	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
スライズ厚(cm)	108	108	108	70	108	108	108	108
硬化時間(sec)	18	18	18	18	18	18	18	18
熔融粘度(Pa・s)	12.0	12.0	12.0	22.0	12.0	12.0	12.0	12.0
30 μm スタンプ侵入性(mm)	30	30	30	10	3	30	3	30
パッケージ反り(μm) (初期)	40	40	40	40	40	81	81	81
パッケージ反り(μm) (ポストキュア後)	25	25	25	25	25	50	50	50
保存性(%)	92	92	92	92	92	24	24	24

【0056】

【発明の効果】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、基板と半導体素子との空隙部に封止樹脂を確実に充填し得て、ボイド等の発生もなく、また半田ボールを★

30★破損することなく、しかも短時間で半導体素子全体を封止でき、更に耐湿性、保存性にも優れ、信頼性の高い半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 塩原 利夫
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CC032 CC042 CD041 CD051
CD061 CD071 CE002 DE076
DE146 DF016 DJ006 DJ016
DK006 FD016 FD142
4J036 AC02 AE07 DC41 DD07 FA01
FA04 FA05 FB07 FB08 JA07
4M109 AA01 BA03 CA05 EA02 EA03
EB03 EB04 EB12 EB16 EC20